

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Patent Disclosure (Kokai) Gazette (A)

(11) Patent Application Disclosure

(Kokai) Number: Patent Disclosure 2000-336320
(P2000-336320A)

(43) Disclosure Date: December 5, 2000

(51) International Classes	Identification Codes	FI	Subject Code (Reference)
C 09 J 4/00		C 09 J 4/00	4 J 040
5/00		5/00	
157/00		157/00	
Demand For Examination:		Not demanded	
Number Of Claim Paragraphs:		5 OL	
([Original has] 7 pages)			

(21) Application Number: Hei 11-148117

(22) Application Date: May 27, 1999

(71) Applicant: 00004455

Hitachi Kasei Kogyo K. K. [Hitachi
Chemical Industries Co., Ltd.]
Nishishinjuku, 2 Chome 1 Ban 1 Go
Shinjuku Ku, Tokyo To

(72) Inventor:

Norio Honda

Hitachi Kasei Kogyo K. K. Yuuki Plant

Oaza Shimoeren 1250 Banchi

Shimodate Shi, Ibaragi Ken

(72) Inventor:

Toyoji Oshima

Hitachi Kasei Kogyo K. K. [Hitachi

Chemical Industries Co., Ltd.]

Nishishinjuku, 2 Chome 1 Ban 1 Go

Shinjuku Ku, Tokyo To

(72) Inventor:

Toru Kimura

Hitachi Kasei Kogyo K. K. Yuuki Plant

Oaza Shimoeren 1250 Banchi

Shimodate Shi, Ibaragi Ken

(72) Inventor:

Akio Aibara

Hitachi Kasei Kogyo K. K. Tsukuba

Development Laboratory

Wadai 48

Tsukuba Shi, Ibaragi Ken

(72) Inventor:

Akira Sasaki

Hitachi Kasei Kogyo K. K. Yuuki Plant

Oaza Shimoeren 1250 Banchi

Shimodate Shi, Ibaragi Ken

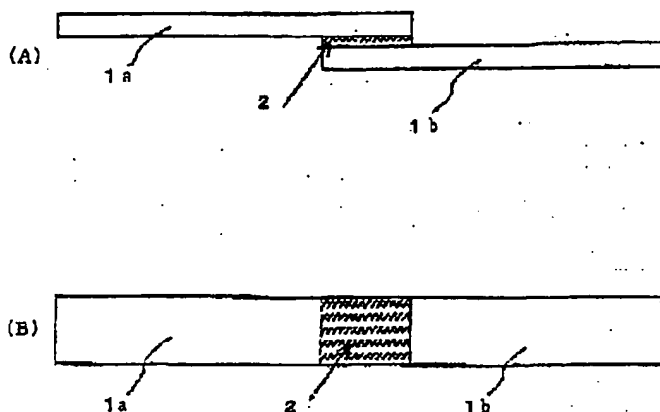
(74) Agent: Patent Agent Kunihiro Wakabayashi
F Subjects (Reference): 4 J 040: DK011, DK021, FA191,
HD43, JA01, JA08, KA14, LA07,
MA10, MA11, PA30, PA32

(54) [Title Of The Invention] Adhesive And Adhesion Method

(57) [Abstract]

[Problem] To offer an adhesive and adhesion method suitable for adhesion of sets of metathesis crosslinked polymer formed members having superior chemical resistance.

[Means Of Resolving The Problem] An adhesive containing (a) a mixture of a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst, and/or (b) a liquid or semisolid obtained by mixing a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst. A ruthenium carbene is suitable as the metathesis polymerization catalyst, and is utilized in adhesion of sets of 2 or more metathesis polymerization crosslinked members.

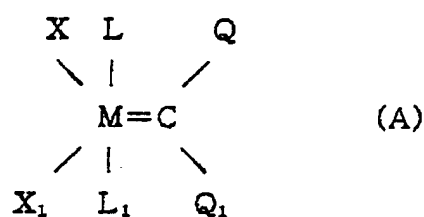


[Scope Of Patent Claim]

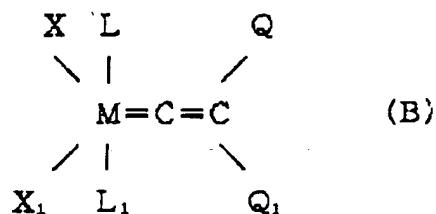
[Claim Paragraph 1] An adhesive containing (a) a mixture of a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst, and/or (b) a liquid or semisolid obtained by mixing a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst.

[Claim Paragraph 2] Adhesive of Claim Paragraph 1 where the metathesis polymerization catalyst is a compound shown by the following formulas (A) and (B).

[Chemical 1]



[Chemical 2]



[where in (A) and (B), M indicates ruthenium or osmium, Q and Q₁ show respectively independent hydrogen atoms, alkyl groups of 1 to

20 carbon numbers, alkenyl groups of 2 to 20 carbon numbers, arginyl groups of 2 to 20 carbon numbers, aryl groups, carboxylate groups of 1 to 20 carbon numbers, alkoxy groups of 1 to 20 carbon numbers, alkenyloxy groups of 2 to 20 carbon numbers, aryloxy groups of 2 to 20 carbon numbers, alkyloxy groups of 1 to 20 carbon numbers and alkylsulfonyl groups of 1 to 20 carbon numbers (here, the hydrogen atoms attached to the carbon atoms may be substituted by alkyl groups of 1 to 5 carbon numbers, halogens or alkoxy groups or phenyl groups of 1 to 5 carbon numbers, and the said phenyl groups may be substituted by halogens, alkyl groups of 1 to 5 carbon numbers or alkoxy groups of 1 to 5 carbon numbers), X and X₁ show respectively independent anionic ligands, and L and L₁ show respectively independent neutral electron donors.]

[Claim Paragraph 3] Method of adhering metathesis crosslinked polymerization formed members that are adhered using the adhesives of Claim Paragraphs 1 and 2 for sets of 2 or more metathesis crosslinked polymerization formed members.

[Claim Paragraph 4] Method of adhesion in Claim Paragraph 3 where adhesion is carried out with heating.

[Claim Paragraph 5] Method of adhesion in Claim Paragraph 4 where the heating is done by passing electric current through conductive exothermic members.

[Detailed Explanation Of The Invention]

[0001]

[Industrial Field To Which The Invention Belongs] The present invention relates to an adhesive suitable for adhering metathesis crosslinked polymerization formed members, particularly sets of norbornene type cycloolefinic crosslinked polymerization members, and to a method of adhesion that uses them.

[0002]

[Prior Technology] Crosslinked polymerization formed members obtained by metathesis polymerization of such as dicyclopentadiene are superior in mechanical properties and chemical resistance and are used in such as purification tanks. It is anticipated that in the future they will also be applied to other high cost products. Methods of obtaining crosslinked polymerization formed members by block polymerization of norbornene type cycloolefins such as dicyclopentadiene by using metathesis catalyst systems are shown for example in Japanese Patent Disclosure (Kokai) 58-127728 and Japanese Patent Disclosure (Kokai) 58-129013, where a solution comprising a mixture of a metathesis catalyst system catalyst component and monomer (primary solution) and a solution comprising a mixture of a metathesis catalyst system activator and monomer (secondary solution) are made by reaction injection forming (RIM). With this method, when the primary solution and secondary solution are mixed, there is an abrupt exothermic reaction

after a short induction time, and the crosslinked polymerization formed member is thus obtained.

[0003] Differing from the above 2-component mixture type of metathesis polymerization catalyst is a known method (US Patent 5312940) that obtains crosslinked polymerization formed members by block polymerization of norbornene type cycloolefins with a stable metathesis polymerization catalyst such as an Ru carbene catalyst. When making crosslinked polymerization formed members from cycloolefins by using such metathesis polymerization catalysts, the metathesis polymerization catalyst (ordinarily solid) is added to the cycloolefin (raw material monomer) and mixed and reacted, or after dissolving the metathesis polymerization catalyst in an organic solvent, the cycloolefin (raw material monomer) and the catalyst solution are mixed and reacted.

[0004] In order to process the crosslinked polymerization formed members thus obtained and make them into complex products, it is necessary to have an adhesive that adheres them together, as well as a method of adhesion. Prior adhesives and methods of adhesion are such as the method of adhering using epoxy adhesives after treating the adhesion surfaces of the metathesis crosslinked polymerization formed members with pretreatment liquid (Japanese Patent Disclosure (Kokai) Hei 2-6524), and the method of adhering using a specified unsaturated polyester adhesive (Japanese Patent Disclosure (Kokai) Hei 7-188636).

[0005]

[Problems To Be Resolved By The Invention] However, the adhesives in the above described methods have chemical resistance that is inferior to that of the metathesis crosslinked polymerization formed members. Because of this, there have been problems when chemical resistance was required in the adhered metathesis crosslinked polymerization formed members (the product). The present invention is one that was made with a view to these problems, and is one that offers an adhesive of superior chemical resistance that is suitable for adhering sets of metathesis crosslinked polymerization formed members and a method for the adhesion.

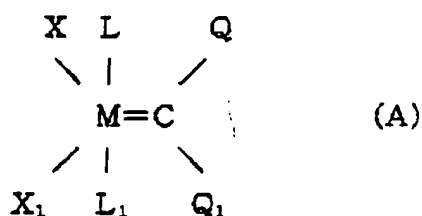
[0006]

[Means For Resolving The Problems] In order to achieve these objects, the present inventors focused on using the same adhesive rather than using different kinds of adhesives for adhering sets of metathesis crosslinked polymerization formed members, and thus they perfected the present invention. That is, the present invention is one that relates to adhesives (1) and (2) below, and to the adhesion methods in (3) to (5) below.

[0007] (1) An adhesive containing (a) a mixture of a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst, and/or (b) a liquid or semisolid obtained by mixing a raw material compound capable of metathesis polymerization with a metathesis polymerization catalyst.

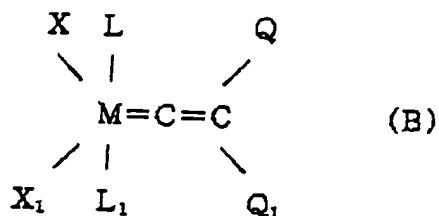
[0008] (2) Adhesive of Claim Paragraph 1 where the metathesis polymerization catalyst is a compound shown by the following formulas (A) and (B).

[Chemical 3]



[0009]

[Chemical 4]



[where in (A) and (B), M indicates ruthenium or osmium, Q and Q₁ show respectively independent hydrogen atoms, alkyl groups of 1 to 20 carbon numbers, alkenyl groups of 2 to 20 carbon numbers, arginyl groups of 2 to 20 carbon numbers, aryl groups, carboxylate groups of 1 to 20 carbon numbers, alkoxy groups of 1 to 20 carbon numbers, alkenyloxy groups of 2 to 20 carbon numbers, aryloxy groups of 2 to 20 carbon numbers, alkyloxy groups of 1 to 20 carbon

numbers and alkylsulfonyl groups of 1 to 20 carbon numbers (here, the hydrogen atoms attached to the carbon atoms may be substituted by alkyl groups of 1 to 5 carbon numbers, halogens or alkoxy groups or phenyl groups of 1 to 5 carbon numbers, and the said phenyl groups may be substituted by halogens, alkyl groups of 1 to 5 carbon numbers or alkoxy groups of 1 to 5 carbon numbers), X and X₁ show respectively independent anionic ligands, and L and L₁ show respectively independent neutral electron donors.]

[0010] (3) Method of adhering metathesis crosslinked polymerization formed members that are adhered using the adhesives of (1) and (2) above for sets of 2 or more metathesis crosslinked polymerization formed members.

(4) Method of adhesion in (3) above where adhesion is carried out with heating.

(5) Method of adhesion in (4) above where the heating is done by passing electric current through conductive exothermic members.

[0011] Further, regarding the independent anionic ligands (X and X₁), this is a group having a negative charge except with a core metal configuration. Examples of these groups are hydrogen, halogens, CF₃CO₂, CH₃CO₂, CFH₂CO₂, (CH₃)₃CO, (CF₃)₃(CH₃)CO, (CF₃)(CH₃)₂CO, alkyl groups of 1 to 5 carbon numbers, alkoxy groups of 1 to 5 carbon numbers, phenyl groups, phenoxy groups, tosyl groups, meeryl groups and trifluoromethane sulfonate groups, with halogens (especially chlorine) being preferred.

[0012] In regard to the neutral electron donors (L and L₁), this is a group having a negative charge except with a core metal configuration. Examples of these groups are phosphine electron donors as shown by PR²R³R⁴ (where R² is a secondary alkyl group or cycloalkyl group, and R³ and R⁴ are respectively independent aryl groups, primary or secondary alkyl groups of 1 to 10 carbon numbers or cycloalkyl groups), pyridine and p-fluoropyridine, with -P(cyclohexyl)₃, -P(cyclopentyl)₃ and -P(isopropyl)₃ being particularly preferred.

[0013]

[Mode Of Working The Invention] As the metathesis polymerizable raw material compound used in the adhesive of the present invention, norbornene type chloroolefins are representative. Those that can be used are substituted or unsubstituted norbornene, dicyclic norbornenes such as dihydrodicyclopentadiene, methyl norbornene, dimethyl norbornene, ethyl norbornene, ethylidene norbornene and butyl norbornene, tricyclic norbornenes such as dihydrodicyclopentadiene (a cyclopentadiene dimer), dihydrodicyclopentadiene, methyl dicyclopentadiene and dimethyldicyclopentadiene, tetracyclic norbornenes such as tetracyclododecene, methyl tetracyclododecene and dimethyl cyclotetradodecene, pentacyclic or higher norbornenes such as tricyclopentadiene (a cyclopentadiene trimer) and tetracyclopentadiene (a cyclopentadiene tetramer), cyclobutene, cyclopentene, cyclooctene, cyclooctadiene, cyclododecene,

cyclododecatriene, tetrahydroindene and methyl tetrahydroindene. Compounds having 2 or more norbornene groups can also be used, for example norbornadiene, tetracyclododecadiene and symmetric tricyclopentadiene can be used as multifunctional crosslinking agents. Further, it is also possible to use norbornene derivatives such as HAIMITSUKU acid and anhydrous HAIMITSUKU acid. Besides norbornene type cycloolefins, it is also possible to use cycloolefins such as cyclooctene, cyclooctadiene and cyclododecatriene.

[0014] Preferred among these from standpoints such as high elasticity and economy are cycloolefin compounds such as dicyclopentadiene, methyltetracyclododecene, ethylene norbornene, tridicyclopentadiene and tetracyclopentadiene used singly or in mixtures. As may be required, it is also possible to obtain the desired modulus of elasticity by combining them with monocyclic cycloolefin compounds such as cyclooctene, cyclooctadiene and cyclododecatriene.

[0015] The metathesis polymerization catalysts used will be the compounds shown in the above formulas (A) and (B) (ruthenium (or osmium) carbene catalysts). The pure forms of these compounds will ordinarily be solids (powders).

[0016] These metathesis polymerization catalysts differ from the 2 solution metathesis polymerization catalyst systems having combinations of metal catalyst components and alkyl aluminum activating agents, and are capable of ring opening polymerization of cycloolefin compounds by metathesis reaction without easily losing

catalyst activity from oxygen or moisture in the air. Also, these metathesis catalysts can be used singly or in combinations of two or more types. The amounts used, from the standpoints of economy and hardening rates, are ordinarily from 0.001 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizationable raw material compound, with 0.01 to 5 parts by weight being preferred.

[0017] In manufacturing the adhesive of the present invention, while the said metathesis polymerizationable raw material compound and the metathesis polymerization catalyst are indispensable, it is possible to add as needed such as reforming agents, polymerization speed regulators, colorants and light stabilizers.

[0018] Examples of reforming agents are thermoplastic resins and petroleum resins such as elastomers, natural rubbers, butadiene rubbers, styrene-butadiene copolymers (SBR), styrene-butadiene-styrene block copolymers (BSB), styrene-maleic acid copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, polymethyl methacrylate, polyvinyl acetate and polystyrene. These thermoplastic resins may be esterified, and polar groups may be grafted. It is also possible to reform by copolymerizing urethanes, polyesters and silicone prepolymers or by dispersion. The copolymer prepolymers are for example compounds obtained by reacting epoxy and norbornene monocarboxyRIKKUASHIDDO, compounds obtained by reacting isocyanate compounds with norbornene-ole and HAIMITSUKU acid reformed polyester. Polymers reformed by dispersion include derivatives of epoxy resin and epoxy acrylate, derivatives of such as

urethane resin and urethane acrylate and thermosetting resins such as saturated polyester resins, unsaturated polyester resins, phenol resins, polyamide resins, polyimide resins, polyamideimide resins and polyether resins.

[0019] The petroleum resins are made using C5 or C9 distillates refined at ethylene plants as raw materials. Examples are "TAINTON" (trade name) and thermoplastic polynorbornene "NORUNREKKUSU" (trade name) made by Nippon Zeon (Japanese Geon Co., Ltd.). These petroleum resins are preferred to have numerical average molecular weights of 2000 or more, and those having functional groups such as hydroxyl groups and ester groups in the resin framework are also preferred.

[0020] The amounts of these reforming agents when they are added, in order to display reforming effect, should preferably be 0.2 to 95 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizable raw material compound, and more preferably 0.5 to 60 parts by weight.

[0021] The polymerization speed regulators include chain transfer causers such as methylstyrene dimers and phosphate polymerization reaction inhibitors such as triisopropylphosphine, triphenylphosphine and tricyclohexylphosphine, and these can be used preferably at 0.005 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizable raw material compound. The purpose of using a polymerization speed regulator is to control pot life (storage stability) and polymerization and crosslink reaction time. In the case

of the above polymerization reaction inhibitor, the greater the amount of use the longer the pot life and polymerization and crosslink reaction time.

[0022] The colorants include inorganic coloring materials such as titanium dioxide, cobalt blue and cadmium yellow, and organic coloring materials such as carbon black, aniline black, β -naphthol, phthalocyanine, quinacridone, azos, quinaphtharone and indanSURENBURU, blended to reach the color tone required. These may be used in combinations of two or more. Ordinarily the amounts when adding these colorants will preferably be 0.1 to 50 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizationable raw material compound.

[0023] The stabilizers include such as ultraviolet ray absorbents, light stabilizers and oxidation inhibitors. Ultraviolet ray absorbents include benzophenone type ultraviolet ray absorbents such as 2,4-dihydroxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone and 2,2-dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone, benzotriazole ultraviolet ray absorbents such as 2-(2'-hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*t*-butylphenyl)benzotriazole and 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-*t*-amylphenyl)benzotriazole and cyanoacrylate ultraviolet ray absorbents such as 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenyl acrylate. These may be used singly or in combinations of 2 types or more. When these ultraviolet ray absorbents are added, although their amounts can be appropriately determined depending on the use

environment of the adhesive and on what is required, the preferred amounts are 0.05 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizationable raw material compound.

[0024] The light stabilizers include hindered amine light stabilizers such as bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperizyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacate and methyl succinate-1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine polycondensate. When these light stabilizers are added, their amounts are preferably 0.05 to 20 parts by weight per 100 parts by weight of the metathesis polymerizationable raw material compound.

[0025] The oxidation inhibitors include quinones such as parabenzoquinone, toluquinones and naphthoquinones, hydroquinones such as hydroquinone, para-t-butylcatechol and 2,5-di-t-butylhydroquinone, phenols such as di-t-butyl-paracresol-hydroxyquinone monomethyl ether and pyrogallol, copper salts such as copper naphthenate and copper octenate, quaternary ammonium salts such as trimethylbenzyl ammonium chloride, trimethylbenzyl ammonium maleate and phenyltrimethyl ammonium chloride, oximes such as quinone dioxime and methylethylketooxime, and amine hydrochlorides such as triethylamine hydrochloride and dibutylamine hydrochloride. When these oxidation inhibitors are added, their amounts are preferably 10 to 10,000 ppm in respect to the metathesis polymerizationable raw material compound.

[0026] In addition it is possible to use such as flame retardants, antifoaming agents, wetting agents and dispersants to the extent that they do not harm the adhesive strength of the adhesive.

[0027] The adhesive of the present invention can be made either by mixing by addition of the metathesis polymerization catalyst (usually a solid) to the metathesis polymerizationable raw material compound (usually a liquid), or can be made simply by mixing the a catalyst solution with the metathesis polymerization catalyst dissolved in a suitable organic solvent with the metathesis polymerizationable raw material compound. Temperature at time of mixing will ordinarily be 0 to 80°C, and preferably from room temperature to 50°C. As may be required at this time, it is possible to add additives such as the aforesaid reformers, polymerization speed regulators, colorants and light stabilizers.

[0028] When mixtures obtained in this manner are let stand, the polymerization reaction will proceed more or less with variations depending on temperature and types of additives as well as amounts used. Even when the mixture is a low viscosity liquid (a few centipoises) at the start, over passage of time it turns into a high viscosity liquid (several ten thousand centipoises) or into a semisolid. Either the initial liquid mixture or the high viscosity liquid or the semisolid will be reacted and will be suitable as an adhesive.

Looking at it in terms of passage of time (that is, when let stand at room temperature), it will be from just after mixing until about 2 hours. When let stand for more than this time, polymerization will

advance too far and its function as an adhesive will decrease. The time until used as an adhesive will be appropriately selected depending on such as the purpose of the adhesion work and how quickly it is done. The adhesive will have high reactivity during its liquid state and the polymerization crosslink reaction will proceed under heating, it will pass through a semiliquid state and become hardened with completion of the metathesis polymerization.

[0029] When the adhesive of the present invention is a semisolid with no fluidity (however, with the reactivity required for adhesion still remaining), it is possible to form the semisolid adhesive easily into a specified shape. That is, the semisolid adhesive can be formed into a suitable shape, for example such as plate shape, wire shape or cylindrical shape corresponding to the shapes of the metathesis crosslink polymerization formed members that are the adhered members, and can then be placed between 2 or more adhered members and adhered under heating. It is preferred to use the semisolid adhesive up to a hardness of 70 (measured on a rubber hardness meter). Further, the semisolid state is considered as being a state where the metathesis reaction is in the process of but not yet completed (semihard state).

[0030] It is also possible to make changes easily in the state from liquid adhesive to semisolid adhesive. For example, there are methods such as heating at temperatures on the order of 60°C and storing it below the freezing point when there is no more fluidity.

[0031] Sets of 2 or more metathesis crosslinked polymerization formed members can be easily adhered using the adhesive of the present invention. Liquid or semisolid adhesive is painted or stuck onto the adhered parts of the metathesis crosslinked polymerization formed members. Painting of liquid adhesive can be done by such as spray, roller painting, hair brush, extrusion from a gun or jet painting with an applicator. Also, sticking on the semisolid adhesive can be done as a hand operation or a mechanical operation. The amounts of liquid or semisolid adhesive can be suitably determined based on the breaking strength of the adhesive and the shape of the adhesion surface.

[0032] In order impart sufficient chemical resistance and adhesive strength to the adhered product, it is preferred that the degree of hardening of the adhesive after adhesion be 94% or more. The degree of hardening is shown by $100\% - (\text{weight reduction rate at } 400^{\circ}\text{C})$. It is preferred to use a heating operation to make the degree of hardening of the adhesive 94% or more. The heating operation is heating from outside, and can be 1-stage, 2-stage or multistage heating. With 1-stage heating the temperature is preferably 40 to 200°C . With 2-stage heating the first stage temperature will preferably be 40 to 80°C (although polymerization time can be suitably determined by the amount of catalyst and the polymerization temperature, ordinarily it will be from 1 minute to 50 hours), and the second stage temperature will preferably be 100 to 180°C (although polymerization time can be suitably determined by

the amount of catalyst and the polymerization temperature, ordinarily it will be from 1 minute to 50 hours). With multistage heating, the heating temperature will gradually increase with the said 2-stage heating temperature ranges as a base.

[0033] The method of heating to harden the said liquid or semisolid adhesive can be such as the method of inserting in a furnace, the method of blowing warm air, the method of adhering to a conductive exothermic member and then heating by passage of current, the method of emplacing a conductive exothermic member inside a semisolid adhesive and then heating by passage of current and the method of placing conductive exothermic members between semisolid adhesives and then heating by passage of current. Among these heating methods, the methods using conductive exothermic members are preferred as simplifying the work.

[0034] The conductive exothermic members can be various metals such as silver, copper, aluminum, iron and chromium or conductors such as carbon. Their shapes can be various including such as wire shaped, plate shaped, cylinder shaped or powder. The amount of conductive exothermic member emplaced inside the adhesive can be suitably selected as an amount suitable for hardening the adhesive, considering factors such as the adhesion surface, thickness and shape of the adhesive.

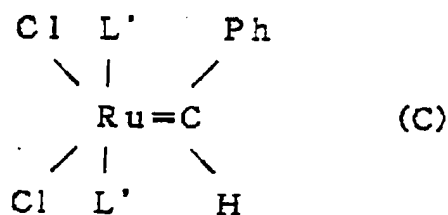
[0035]

[Examples] Next, the invention will be specifically explained by examples. The manufacture of the metathesis crosslinked

polymerization formed members that were the adhered plates used in the tests was as follows. After heating market 99 wt% pure dicyclopentadiene (hereafter DCPD) at about 40°C, 0.13 part by weight of triphenylphosphine (hereafter TPP) was added and dissolved in 100 parts by weight of DCPD, 0.1 part by weight of the Ru carbene catalyst of Formula (C) was dissolved therein, it was poured in a form, the form was inserted in a high pressure tank and 2-stage heating was done at 40°C for 3 hours and at 125°C for 1 hour, to obtain plates 25 mm wide, 125 mm long and 5 mm thick.

[0036]

[Chemical 5]



(L' is tricyclohexylphosphine, Ph is a phenyl group.)

[0037] Example 1

100 parts by weight of DCPD, 13 parts by weight of TPP and 0.1 part by weight of the Ru carbene catalyst of Formula C were mixed for 10 minutes at 35°C to obtain a liquid adhesive. This liquid adhesive was added dropwise on the adhesion surfaces of the plates being adhered (2 plates) as illustrated in Fig. 1, they were stuck together, fastened by placing a market eyeball clip around the plates,

placed in this state in an isothermic tank, and after 2-stage heating at 40°C for 3 hours and at 125°C for 1 hour, cooling was done at room temperature. As a result of tensile shear tests on adhered test pieces (based on JIS-K6850), the tensile shear strength was about 68 kgf/square cm, showing high adhesion strength.

[0038] Example 2

The liquid adhesive obtained in Example 1 was poured into a metal form 1 mm thick, 100 mm wide and 50 mm high, and when let stand 3 hours in an isothermic tank at 40°C, and a semisolid adhesive with no fluidity was obtained. Its hardness was 11 on the rubber hardness scale, and it could easily be formed into required shapes. It was cut out into shapes 25 mm wide, 25 mm high and 1 mm thick which were taken as the adhesive, and 2 adhering plates were adhered by the same method as in Example 1. The tensile shear strength of adhesion test pieces was about 65 kfg/square cm, showing high adhesive strength.

[0039] Example 3

Nichrome wire 0.8 mm in diameter with a resistance of 2.16 Ω /m was emplaced inside a metal form 1 mm deep, 100 mm wide and 50 mm high, and a semisolid adhesive with Nichrome wire inside was prepared in the same manner as in Example 2. Then the semisolid adhesive with Nichrome wire inside was cut into 24 mm wide, 25 mm high and 1 mm thick pieces (see Fig. 2), and 2 adhering members were adhered in the same manner as in Example 2. The tensile shear

strength of adhesion test pieces was about 65 kgf/square cm, showing a high adhesion strength.

[0040]

[Effect Of The Invention] The adhesives of Claim Paragraphs 1 and 2 are capable of adhering sets of metathesis crosslinked polymerization formed members easily and with good workability, and have superior chemical resistance. By following the adhesion methods of Claim Paragraphs 3 to 5, it is possible to adhere sets of metathesis crosslinked polymerization formed members easily and with good workability, the adhered products have high adhesion strength, and chemical resistance is superior. Also, the adhesion work is easily managed when done outdoors.

[Brief Explanation Of The Drawings]

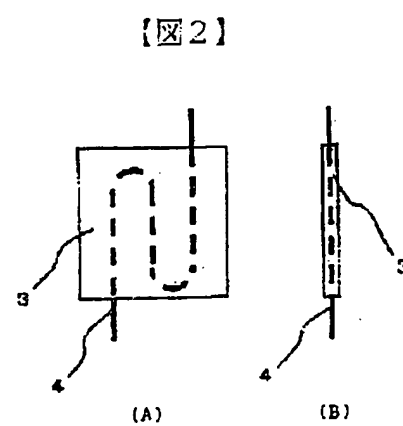
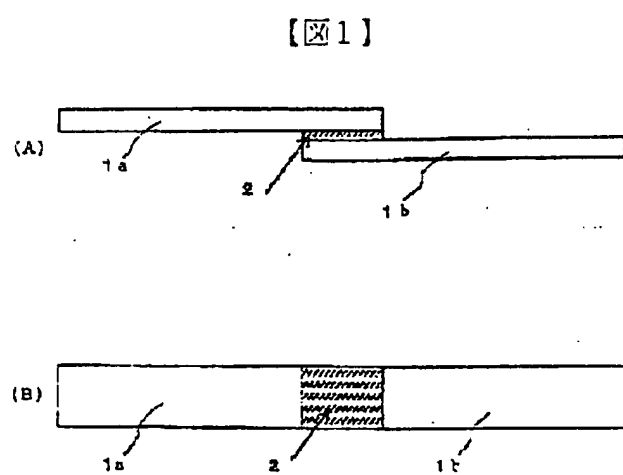
[Fig. 1] Drawings in which 2 metathesis crosslinked polymerization formed members (flat plates) are adhered with an adhesive of the present invention. (A) is a section view and (B) is a plan view.

[Fig. 2] Drawings of a semisolid adhesive in which a conductive member (Nichrome wire) is inserted. (A) is a plan view and (B) is a side view.

[Explanation Of The Codes]

1a, 1b	Adhered plates
2	Adhesive (liquid and semiliquid)
3	Semiliquid adhesive
4	Conductive member (Nichrome wire)

Fig. 1 & Fig. 2



End.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-336320
(P2000-336320A)

(43) 公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマート*(参考)

C 0 9 J 4/00
5/00
157/00

C 0 9 J 4/00
5/00
157/00

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-148117

(22) 出願日 平成11年5月27日(1999.5.27)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 本田 則夫

茨城県下館市大字下江連1250番地 日立化成工業株式会社結城工場内

(72) 発明者 大島 外代次

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

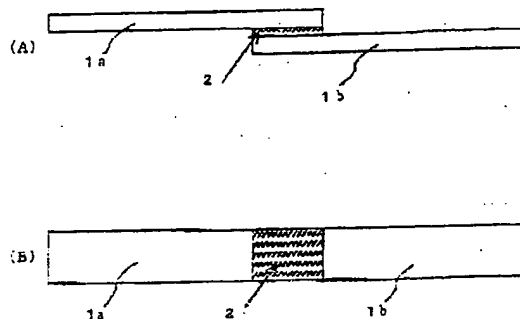
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤及び接着方法

(57) 【要約】

【課題】メタセシス架橋重合成形体どうしの接着に好適で、耐薬品性に優れる接着剤及び接着方法を提供する。

【解決手段】(a)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒との混合物；及び/又は、(b)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒とを混合して得られる液状物もしくは半固形状物；を含んでいる接着剤。メタセシス重合触媒としては、ルテニウム・カルベン触媒が好適であり、2以上のメタセシス重合架橋成形体どうしの接着に利用される。

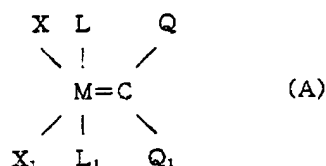


【特許請求の範囲】

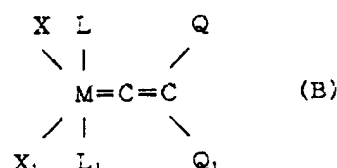
【請求項1】(a)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒との混合物；及び／又は(b)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒とを混合して得られる液状物もしくは半固形状物；を含んでなる接着剤。

【請求項2】メタセシス重合触媒が、次の一般式(A)又は(B)で表される化合物である、請求項1の接着剤。

【化1】



【化2】



【式(A)及び(B)中、Mはルテニウム又はオスミウムを示し、

Q及びQ₁は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルギニル基、アリール基、炭素数1～20のカルボキシレート基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキルスルフォニル基又は炭素数1～20のアルキルスルフィニル基を示し(ここで、炭素原子に付く水素原子は、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル基で置換されていてもよく、前記フェニル基はハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されていてもよい)。

X及びX₁はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL₁はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示す。]

【請求項3】2以上のメタセシス架橋重合成形体どうしを、請求項1又は2の接着剤を用いて接着させる、メタセシス架橋重合成形体どうしの接着方法。

【請求項4】接着は加熱とともに行う、請求項3の接着方法。

【請求項5】加熱は、通電性発熱体への通電により行うものである、請求項4の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタセシス架橋重

合成形体、特にノルボルネン型シクロオレフィン系架橋重合体どうしの接着に好適な接着剤及びそれを用いた接着方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ジシクロペンタジエン等をメタセシス重合して得られる架橋重合成形体は、機械物性及び耐薬品性に優れているので浄化槽等に使用されている。今後は、更に高付加価値製品への応用も期待されるところである。ジシクロペンタジエン等のノルボルネン型シクロオレフィン類をメタセシス触媒系を用いて塊状重合させて、架橋重合成形体を得る方法は、例えば、特開明58-127728号公報や特開明58-129013号公報によれば、メタセシス触媒系の触媒成分及びモノマーとの混合物から成る溶液(第1液)と、メタセシス触媒系の活性化剤及びモノマーとの混合物から成る溶液(第2液)とを反応射出成形(RIM)法で製造する。この方法では、第1液と第2液を混合すると、短い誘導時間を経た後に急激に発熱反応し、架橋重合成形体を得られる。

【0003】上記のような2成分混合型メタセシス重合触媒とは異なり、Ruカルベン触媒のような安定なメタセシス重合触媒によりノルボルネン型シクロオレフィン類を塊状重合させて、架橋重合成形体を得る方法も知られている(米国特許第5312940)。このようなメタセシス重合触媒を用いてシクロオレフィン類から架橋重合成形体を製造する場合には、シクロオレフィン類(原料モノマー)にメタセシス重合触媒(通常は、固体)を添加して、混合し、反応させるか、あるいは、メタセシス重合触媒を有機溶媒に溶解した後、シクロオレフィン類(原料モノマー)と触媒溶解液とを混合し、反応させる。

【0004】このようにして得られる架橋重合成形体を加工し、更に複雑な成形品を得るためには、これらを互いに接着させる接着剤又は接着方法が必要となる。これら接着剤又は接着方法として、従来は、メタセシス架橋重合成形体の接着面を前処理液で処理したのちエポキシ接着剤を用いて接着させる方法(特開平2-6524号公報)や、特定の不飽和ポリエステル系接着剤を用いて接着させる方法(特開平7-188636号公報)等が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記方法における接着剤は、いずれも被接着体のメタセシス架橋重合成形体と比べて耐薬品性が劣る。そのため、接着されたメタセシス架橋重合成形体(製品)の耐薬品性が要求される場合には問題があった。本発明は、この問題に鑑みなされたもので、メタセシス架橋重合成形体どうしの接着に好適で、耐薬品性に優れる接着剤及び接着方法を提供することである。

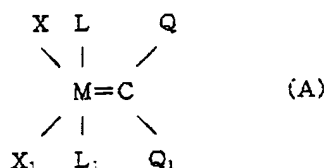
【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者は、メタセシス架橋重合成形体どうしの接着に異質の接着剤を用いるのではなく、同質の接着剤を用いることに着想し本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記の(1)～(2)の接着剤、及び(3)～(5)の接着方法に関するものである。

【0007】(1)(a)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒との混合物；及び/又は(b)メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒とを混合して得られる液状物もしくは半固形状物；を含んでなる接着剤。

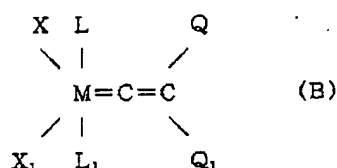
【0008】(2)メタセシス重合触媒が、次の一般式(A)又は(B)で表される化合物である、上記(1)の接着剤。

【化3】



【0009】

【化4】



ただし、式(A)及び(B)中、Mはルテニウム又はオスミウムを示し、Q及びQ₁は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルギニル基、アリール基、炭素数1～20のカルボキシレート基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～20のアルキルスルフォニル基又は炭素数1～20のアルキルスルフィニル基を示し(ここで、炭素原子に付く水素原子は、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル基で置換されていてもよく、前記フェニル基はハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基で置換されていてもよい)、X及びX₁はそれぞれ独立にアニオン性配位子を示し、L及びL₁はそれぞれ独立に中性の電子供与基を示す。

【0010】(3)2以上のメタセシス架橋重合成形体どうしを、上記(1)又は(2)の接着剤を用いて接着させる、メタセシス架橋重合成形体どうしの接着方法。

(4)接着は加熱とともに行う、上記(3)の接着方法。

(5)加熱は、通電性発熱体への通電により行うもので

ある、上記(4)の接着方法。

【0011】なお、アニオン性配位子(X及びX₁)とは、中心金属への配位を外したときに陰性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えば、水素、ハロゲン、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、トシル基、メシル基、トリフルオロメタンスルホネート基等があり、好ましいものは両方共にハロゲン(特に、塩素)である。

【0012】中性の電子供与基(L及びL₁)とは、中心金属への配位を外したときに中性電荷をもつ基のことである。このような基としては、例えば、PR²R³R⁴(ここで、R²は2級のアルキル基又はシクロアルキル基、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、アリール基、炭素数1～10の1級アルキル基もしくは2級アルキル基、シクロアルキル基を示す。)で表されるホスフィン系電子供与基や、ビリジン、p-フルオロビリジン等があり、特に好ましいものは、両方共に-P(シクロヘキシル)₃、-P(シクロペンチル)₃、又は-P(イソプロピル)₃である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の接着剤に用いられるメタセシス重合可能な原料化合物としては、代表的なものはノルボルネン型シクロオレフィンがある。これには、置換又は非置換のノルボルネン、ジヒドロシクロペンタジエン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、エチルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブチルノルボルネン等の二環ノルボルネン、ジシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの二量体)、ジヒドロシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン等の三環ノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロテトラドデセン等の四環ノルボルネン、トリシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの三量体)、テトラシクロペンタジエン(シクロペンタジエンの四量体)等の五環以上のノルボルネン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、シクロドデカトリエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン等が挙げられる。また、2個以上のノルボルネン基を有する化合物、例えばノルボルナジエン、テトラシクロドデカジエン、対称型トリシクロペンタジエン等を多官能架橋剤として用いることもできる。更に、ハイミックス酸、無水ハイミックス酸等のノルボルネン誘導体も用いることができる。ノルボルネン型シクロオレフィンのほかに、シクロオクテン、シクロタジエン、シクロドデカトリエン等のシクロオレフィン類も使用できる。

【0014】これらの中で、弾性率の高さ、経済性等の

点から、ジシクロペンタジエン、メチルテトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン等の多環体のシクロオレフィン化合物を単独に、又はこれら化合物を複数混合して用いることが好ましい。必要に応じて、これらに、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデガトリエン等の単環体のシクロオレフィン化合物を組み合わせることで、弾性率を所望のものとすることも可能である。

【0015】用いられるメタセシス重合触媒としては、前記式(A)又は(B)で表される化合物〔ルテニウム(又はオスニウム)カルベン触媒〕がある。これらの化合物の純物質は、通常は固体(粉末)である。

【0016】これらのメタセシス重合触媒は、金属触媒成分とアルキルアルミニウム系活性化剤とを組み合わせた2液系のメタセシス重合触媒系とは異なり、空気中の酸素や水分によって容易に触媒活性を失わずにシクロオレフィン系化合物をメタセシス反応で開環重合させることができる。また、これらのメタセシス触媒は、単独に又は2種類以上を組み合わせ使用できる。使用量は、経済性および硬化速度の点から、メタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し通常0.001~20重量部、好ましくは0.01~5重量部である。

【0017】本発明の接着剤を製造するためには、前記メタセシス重合可能な原料化合物とメタセシス重合触媒とを必須とするが、必要に応じ、これらに改質剤、重合速度調節剤、着色剤、光安定剤等を添加することができる。

【0018】改質剤としては、例えば、エラストマー、天然ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂のほか、石油樹脂等がある。また、これらの熱可塑性樹脂はエステル化されていてもよく、極性基がグラフトされていてもよい。更にエポキシ系、ウレタン系、ポリエステル系、シリコン系プレポリマを共重合させ又は分散させることで改質することもできる。共重合プレポリマとしては、例えば、エポキシとノルボルネンモノカルボキシリックアシッドとを反応させて得られる化合物、イソシアネート化合物とノルボルネン-オールとを反応させて得られる化合物、ハイミック酸変性ポリエステル等がある。分散させ改質するポリマとしては、エポキシ樹脂、エポキシアクリレート等の誘導体、同様にウレタン樹脂およびウレタンアクリレート等の誘導体、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱硬化性樹脂がある。

【0019】石油樹脂としては、エチレンプラントで精製されるC5又はC9留分を原料として製造されるものがある。例えば、日本ゼオン製の「クイントン」(商品名)や熱可塑性ポリノルボルネン「ノルンレックス」(商品名)等がある。これら石油樹脂は、数平均分子量が2000以上であることが好ましく、樹脂骨格中に水酸基やエステル基等の官能基を有しているものが更に好ましい。

【0020】これら改質剤を加える場合のその量は、改質剤の効果を発揮させるために、メタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し好ましくは0.2~95重量部、更に好ましくは0.5~60重量部である。

【0021】重合速度調節剤には、メチルスチレンダイマー等の連鎖移動を起こさせるもの、トリイソプロピルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリシクロヘキシルフォスフィン等のリン酸塩の重合反応禁止剤があり、これらはメタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し好ましくは0.005~20重量部を用いることができる。重合速度調節剤の使用は接着剤のポットライフ(保存安定性)や重合・架橋反応時間を制御する目的であり、上記重合反応禁止剤の場合は、使用量が多いほどポットライフや重合・架橋反応時間が長くなる。

【0022】着色剤としては、二酸化チタン、コバルトブルー、カドミウムイエロー等の無機顔料、カーボンブラック、アニリンブラック、 β -ナフトール、フタロシアニン、キナクリドン、アゾ系、キノフタロン、インダンスレンブルー等の有機系顔料があり、所望する色調に応じて配合する。これらは、2種以上を組み合わせ使用してもよい。通常、これら顔料を添加する場合のその量はメタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し、好ましくは0.1~50重量部とする。

【0023】安定化剤としては、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等がある。紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、パラ-*tert*-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*tert*-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシル-2'-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2'-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤がある。これらは単独又は2種類以上を併用してもよい。これら紫外線吸収剤を添加する場合のその量は接着剤の使用環境、要求特性により適宜決

めるが、メタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し、好ましくは0.05～20重量部である。

【0024】光安定化剤としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等のヒンダードアミン系光安定剤がある。これら光安定剤を添加する場合のその量はメタセシス重合可能な原料化合物100重量部に対し、好ましくは0.05～20重量部である。

【0025】酸化防止剤としては、パラベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン等のキノン類、ハイドロキノン、パラ-tert-ブチルカテコール、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン等のハイドロキノン類、ジ-tert-ブチル-パラクレゾールハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール等のフェノール類、ナフテン酸銅やオクテン酸銅等の銅塩、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムマレート、フェニルトリメチルアンモニウムクロライト等の第4級アンモニウム塩類、キノンジオキシムやメチルエチルケトオキシム等のオキシム類、トリエチルアミン塩酸塩やジブチルアミン塩酸塩等のアミン塩酸塩類等がある。これらの酸化防止剤を添加する場合のその量は、メタセシス重合可能な原料化合物に対し、好ましくは10～10,000ppmである。

【0026】このほかにも、難燃材、カップリング材、消泡剤、湿潤剤、分散剤等を、接着剤の接着力を損わない範囲で使用することができる。

【0027】本発明の接着剤は、メタセシス重合可能な原料化合物(通常は、液体)にメタセシス重合触媒(通常は、固体)を加え混合するか、あるいは、メタセシス重合触媒を適量有機溶媒に溶解させた触媒溶液とメタセシス重合可能な原料化合物とを混合すれば簡単に製造できる。混合時の温度は、通常は0～80℃、好ましくは室温～50℃である。この際、必要に応じて、前記した改質剤、重合速度調節剤、着色剤、光安定剤等の添加剤を含有させることができる。

【0028】このようにして得られた混合物はそのまま放置すれば、温度、添加剤の種類や使用量等の条件によって変動があるものの、多かれ少なかれ重合反応は進行する。混合当初は、粘度の低い液体(数セントポイズ)であっても、時間が経過すれば粘度の高い液状物(数万ポイズ)もしくは半固形状物となる。接着剤として好適なものは、混合当初の液体か、又は粘度の高い液状物もしくは半固形状物へと反応が進行するまでのものである。これは時間(但し、室温で放置した場合)経過で見れば混合直後から約2時間程度までである。この時間を超えて放置すれば、重合が進み過ぎて接着剤としての機能が低下する。接着剤として使用するまでの時間は、接

着作業の目的、迅速性等に応じて適宜選択する。接着剤が液状のあいだは反応性に富み、加熱すれば重合・架橋反応が促進され、半固形状物を経て、メタセシス重合が完結した硬化物となる。

【0029】本発明の接着剤が、流動性のない半固形状物の場合(しかし、接着に必要な反応性は残されている)、この半固形状接着剤を所定の形状に容易に賦形することが可能である。すなわち、被着体であるメタセシス架橋重合成形体の形状に合わせて、半固形状接着剤を好適な形状、例えば、板状、線状、円柱状等に賦形したのち、2以上の被着体に挟み、加熱すればこれらを接着できる。半固形状接着剤の硬度は70(ゴム硬度計で測定)を超えないうちに使用するのが好ましい。なお、半固形状はメタセシス反応が完結していない途中の状態(半硬化状態)と考えられる。

【0030】液状接着剤から半固形状接着剤に変化させることも容易に行うことができる。例えば、約60℃程度の温度で加熱し、流動性がなくなったときに氷点下で保管する等の方法である。

【0031】2以上のメタセシス架橋重合成形体どうしは、本発明の接着剤を用いて容易に接着できる。メタセシス架橋重合成形体どうしの接着部に液状あるいは半固形状の接着剤を塗布又は貼り付ける。液状接着剤の塗布は、スプレー、ロール塗り、毛塗り、ガンからの押出し、アプリケーションによる噴出塗布等で行うことができる。また、半固形状接着剤の貼付は手作業による貼付でも機械による貼付でもよい。液状もしくは半固形状接着剤の量は、接着剤の破壊強さや接着面の形状等により適宜決めることができる。

【0032】接着された成形品の耐薬品性や接着強度を十分に発揮させるためには、接着後の接着剤の硬化度を94%以上とすることが好ましい。ただし、硬化度(%)は(100%-[400℃における重量減少率%])で表す。接着剤の硬化度を94%以上とするために、好ましくは、加熱操作を行う。加熱操作は、外部からの加熱で、1段階、2段階又は多段階加熱で行うことができる。1段階加熱の場合、その温度は、好ましくは40～200℃である。2段階加熱とする場合は、1段階目の温度は、好ましくは40～80℃(重合時間は触媒の量および重合温度により適宜決めることができる)が、通常1分～50時間)、2段階目の温度は、好ましくは100～180℃(重合時間は触媒の量および重合温度により適宜決めることができるが、通常1分～50時間)である。多段階加熱とする場合は、上記2段階加熱の温度範囲を基本として、加熱温度を徐々に高めていく。

【0033】また、上記液状もしくは半固形状接着剤を硬化させるための加熱方法としては、炉内に入れる方法、温風を吹き付ける方法、通電発熱体を接着部に予め備え付け通電して加熱する方法、半固形状接着剤内に予

め通電発熱体を配置し通電して加熱する方法、半固形状接着剤の間に通電発熱体を配置し通電して加熱する方法等により行うことができる。これらの加熱方法のうち、特に、通電発熱体を使用する方法は作業が簡単で好ましく使用できる。

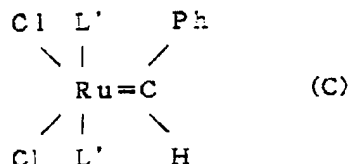
【0034】ここで、通電性発熱体としては、銀、銅、アルミニウム、鉄、ニクロム等の各種金属やカーボン等の導体が挙げられる。その形状は、線状、板状、円柱状、粉状等の種々の形状が使用できる。また、通電性発熱体を接着剤内に配置する通電性発熱体の量は、接着剤の接着面積、肉厚、形状等を考慮し、接着剤が硬化するのに適した量を適宜決定することができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、試験に用いた被着体板のメタセシス架橋重合成形体の製作は、次のようにした。市販の純度99重量%のジシクロペンタジエン（以下、DCPD）を約40℃に加熱したのち、DCPD100重量部に対してトリフェニルホスフィン（以下、TFP）0.13重量部を加えて溶かし、これに式（C）のRuカルベン触媒0.1重量部を溶解させ、型内に注入し、型を高温槽に入れ、40℃、3時間、及び125℃、1時間の2段階加熱を行い、幅25mm、長さ125mm、厚さ5mmの板を製作した。

【0036】

【化5】



（L'はトリシクロヘキシルフォスフィン、Phはフェニル基）

【0037】実施例1

DCPD100重量部、TPPC.13重量部、式（C）のRuカルベン触媒0.1重量部を35℃で10分間混合し、液状接着剤を得た。この液状接着剤を、図1に示すように被着体板（2枚）の接着面にスポットで滴下したのち、これらを貼り合せ、市販の目三クリップで板を挟み固定し、その状態のまま恒温槽に入れ、40℃、3時間、及び125℃、1時間の2段階加熱を行った後、室温で冷却した。この接着試験片の引張りせん断試験（JIS-K6850に準拠）を行った結果、引張

りせん断力は約68kgf/平方cmであり、高い接着強度を示した。

【0038】実施例2

実施例1で得られた液状接着剤を、厚さ1mm幅100mm高さ50mmの金型内に注入し、40℃の恒温槽に3時間放置すると、流動性のない半固形状接着剤が得られた。このものの硬度はゴム硬度計で11であり、所定の形状に容易に賦形することが可能であった。これを幅25mm高さ25mm厚さ1mmの形に切り出し、これを接着剤として、実施例1と同様な方法で、被着体板（2枚）を接着させた。接着試験片の引張りせん断力は約65kgf/平方cmであり、高い接着強度を示した。

【0039】実施例3

径0.8mm、抵抗2.16Ω/mのニクロム線を、厚さ1mm幅100mm高さ50mmの金型内に配置したのち、実施例2と同様にしてニクロム線入り半固形状接着剤を調製した。次に、ニクロム線入り半固形状接着剤を幅25mm高さ25mm厚さ1mmに切り出し（図2参照）、実施例2と同様にして被着体板（2枚）を接着させた。接着試験片の引張りせん断力は約65kgf/平方cmであり、高い接着強度を示した。

【0040】

【発明の効果】請求項1～2の接着剤は、耐薬品性に優れ、メタセシス架橋重合成形体どうしを作業性良く簡単に接着させることができる。請求項3～5の接着方法により、メタセシス架橋重合成形体どうしを作業性良く簡単に接着させることができ、接着された成形品の接着強度は高く、耐薬品性に優れる。また、接着作業を屋外で行う場合にも取り扱いが容易である。

【図面の簡単な説明】

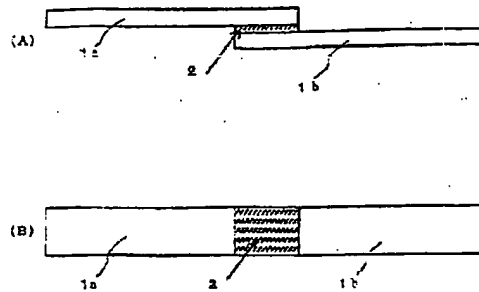
【図1】メタセシス架橋重合成形体（平板）2枚を本発明の接着剤で接着させた図。（A）は断面図、（B）は平面図である。

【図2】通電体（ニクロム線）を入れた半固形状接着剤の図。（A）は平面図、（B）は側面図である。

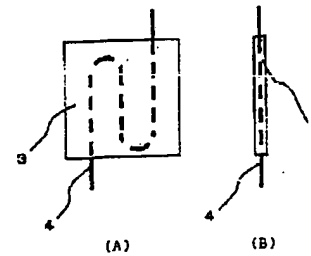
【符号の説明】

- 1a、1b：被着体板
- 2：接着剤（液状及び半固形状）
- 3：半固形状接着剤
- 4：通電体（ニクロム線）

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 木村 徹
茨城県下館市大字下江連1250番地 日立化
成工業株式会社結城工場内
..... (72)発明者 相原 章雄
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 佐々木 昭
茨城県下館市大字下江連1250番地 日立化
成工業株式会社結城工場内
F-ターム(参考) 4J040 DK011 DK021 FA191 HD43
JA01 JA08 KA14 LA07 MA10
MA11 PA30 PA32